

# SciFinder

## Bibliographic Information

**Photosensitive resin compositions.** Tsunoda, Takahiro; Yamaoka, Tsugio. (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1977), 5 pp. CODEN: JKXXAF JP 52143012 19771129 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 76-60876 19760525. CAN 89:51436 AN 1978:451436 CAPLUS

## Patent Family Information

Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
JP 52143012	A2	19771129	JP 1976-60876	19760525
JP 57009574	B4	19820222		

## Priority Application

JP 1976-60876	19760525
---------------	----------

## Abstract

Water-based photosensitive resin compns. contain a water-sol. polymer, a monoacryloxyalkyl phosphate, and a water-sol. photopolymn. accelerator. Preferably, poly(vinyl alc.), monoacryloxyethyl phosphate, and Na anthraquinone- $\beta$ -sulfonate, resp., are used in the photosensitive compns. The photosensitive resin compns. have good sensitivity, good water developability, and do not cause pollution. Thus, a 5% poly(vinyl alc.) soln. (d.p. = 1400, 89 mol% sapon. degree) 36, monoacryloxyethyl phosphate 0.9, and Na anthraquinone- $\beta$ -sulfonate 0.09 part were mixed and coated (5  $\mu$  thick) on an Al support to give a photosensitive plate. The photosensitive plate was exposed through a neg. and developed with H<sub>2</sub>O to give a high-quality printing plate.

## Patent Classifications

IPC: G03C001-68.

Indexing -- Section 74-5 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic Processes)

## Printing plates

(photosensitive resin compns. for, contg. water-sol. polymer, acryloxyalkyl phosphate, and sodium anthraquinonesulfonate)

9002-89-5

9003-39-8

Role: USES (Uses)

(photosensitive resin compns. contg. acryloxyalkyl phosphate, sodium anthraquinonesulfonate, and)

131-08-8

Role: USES (Uses)

(photosensitive resin compns. contg. water-sol. polymer, acryloxyalkyl phosphate, and)

32120-16-4

66789-05-7

Role: USES (Uses)

(photosensitive resin compns. contg. water-sol. polymer, sodium anthraquinonesulfonate, and)

## Supplementary Terms

polyvinyl alc photosensitive resin plate; acryloxyethyl phosphate photosensitive resin; sodium anthraquinonesulfonate photosensitive resin

⑫特許公報(B2)

昭57-9574

⑬Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和57年(1982)2月22日

C 08 F 30/02

7308-4J

発明の数 1

2/80

7102-4J

291/00

7167-4J

G 03 C 1/68

6791-2H

(全4頁)

1

2

⑮感光性樹脂組成物

⑯特 願 昭51-60876

⑰出 願 昭51(1976)6月25日

公 開 昭52-143012

⑱昭52(1977)11月29日

⑲発 明 者 角田隆弘

船橋市宮本8の21の8

⑳発 明 者 山岡聖夫

船橋市本中山3の22の10

㉑出 願 人 日本合成化学工業株式会社

大阪市北区野崎町9番6号

㉒特許請求の範囲

1 水溶性高分子、モノアクリロキシアルキルホ  
スフエート及び水溶性光重合促進剤を必須の成分  
とする水性の感光性樹脂組成物。

2 水溶性高分子がポリビニルアルコール系樹脂  
である特許請求の範囲1記載の組成物。

3 モノアクリロキシアルキルホスフエートがモ  
ノアクリロキシエチルホスフエートである特許請  
求の範囲1記載の組成物。

4 水溶性光重合促進剤がアソスラギン $\beta$ -ス  
ルホン酸ナトリウムである特許請求の範囲1記載  
の組成物。

発明の詳細な説明

本発明は水で現像することができ、かつ現像液  
の排水中に重金属イオンを含まないような感光性  
組成物に関するものである。

ポリビニルアルコールと重クロム酸塩とからな  
る塗膜層は感光性が良好であつて紫外線を照射す  
ることにより容易に水不溶性となるため、印刷版  
の製版やホトエンテング用レジストとして広く使  
用されている。しかし該感光層は暗反応を示すた  
め予め金属板等の支持体層に塗布した状態で保存  
することが不可能であるという作業上の欠点があ  
り、又は価のクロムを含むため現像後の排水が環

境汚染を招く恐れがあつた。

又ポリビニルアルコールのケイ皮酸エステルが  
良好な感光性を有することも周知であるが、該樹  
脂は油性であるためこれに光照射した後未感光  
5 部分を溶出(現像)するには有機溶剤を使用しな  
ければならず、該有機溶剤による作業員の健康阻  
害や排水処理の困難性が公害問題をひき起す危険  
がある。

本発明者らは水で現像することができ、かつ現  
10 像後の排水に重金属イオンを含まないような感光  
性組成物を得るべく種々検討を重ねた結果、水溶  
性高分子たとえばポリビニルアルコールに光や熱  
により容易に重合しうるモノアクリロキシアルキ  
ルホスフエートと水溶性光重合促進剤たとえばア  
ントラキノ $\beta$ -スルホン酸ナトリウムとを加  
えた組成物は良好な感光性を有し、該組成物の水  
溶液を金属板等の基材に塗布、乾燥した後光照射  
すると被照射部分のみが水に不溶性となることを  
見出し、本発明を完成するに至つた。

従来アクリロイル基の光重合性を利用した水溶  
性感光性樹脂組成物としてポリビニルアルコール  
に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと  
光重合促進剤とを添加した組成物が報告されては  
いるが、該組成物においては光重合促進剤として  
25 水溶性の促進剤を用いた場合は必ずしも高い感光  
性を得ることができない。そこで光重合促進剤と  
してたとえばベンゾインアルキルエーテルのよう  
な油性の促進剤を添加しなければならないが、  
これを水溶性高分子と均一に混合させるためには  
水だけでは不可で有機溶剤の併用が必須となる。  
しかるに油性促進剤を均一に溶解させる目的で  
ポリマー水溶液に有機溶剤が加わるとポリマーと  
有機溶剤の間で相分離を起しやすくなり、塗布の  
際の製膜性の低下、感光性の低下などの悪影響が  
見られるようになるのである。しかも有機溶剤の  
使用は塗布、乾燥時における揮発により作業員の  
健康を害したり、排水中に混入して公害の源とな

3

る恐れもあるのである。

ところが本発明の組成物は先にも述べた如く水のみでも均一に溶解し、露光後の現像も水で行なうことができ、しかも非常にすぐれた感光性を示し、又光硬化後の皮膜層はすぐれた耐溶剤性を有するので、平凹版用感光剤としてはもちろん、極性の強い有機溶剤を多量に含むインキを用いるシルクスクリーン用レジストとしても好適に使用することができるという特長を有する。

又本発明の感光性組成物が現存の重クロム酸感光剤やポリビニルアルコールケイ皮膜エステル感光剤に比し特に有利な点は、感光層の厚みが数10~100μと厚い場合でも充分硬化すること及び金属やプラスチック表面或いはポリエステル膜などとの接着性が特に良好であることである。かかる利点は本発明の組成物がシルクスクリーン用感光剤として前記に例示した如き現存の感光剤よりすぐれていることを示している。

さらに本発明の感光性組成物は暗反応が少ないという特長を有する。従つて水溶性として長期間保存が可能ならばかりでなく、支持体表面へ塗布、乾燥した状態でも長期間保存することが可能である。

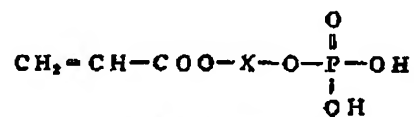
なお本発明においてモノアクリロキシアルキルホスフェートが紫外線照射によりどのような形態をとるのかは未だ明らかではないが、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子にこれがグラフト重合するか、或いはそのホモポリマーが水溶性高分子を巻き込む如く重合が進んで、その結果紫外線照射部分が水不溶性になるのではないかと考えられる。

本発明において使用される水溶性高分子としてはポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリ(メタ)アクリル酸又はその塩、ポリエチレンイミン、ポリビニルメチルエーテル、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、グルー、カゼイン、アラビアゴムなどがあげられる。これらの中ではポリビニルアルコール系樹脂が特に好適であり、各種重合度のポリ酢酸ビニルの部分又は完全ケン化物のほか、酢酸ビニルを主体とし、これとエチレン、プロピレン、イソブチレン、1-オクテン、1-ドデセン、1-オクタデセンなどのα-オレフィン、プロピオン酸ビニル、ステアリ

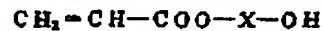
4

ン酸ビニルなどのビニルエステル、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和酸或いはこれら不飽和酸のアルキルエステルをはじめ酢酸ビニルと共重合しうる単量体との共重合体のケン化物、これらポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールの部分アセタール化物、部分ウレタン化物等が水溶性を有する限り使用されうる。

モノアクリロキシアルキルホスフェートとは、



(ただしXは低級アルキレン基又はハロゲン置換低級アルキレン基)であらわされる化合物を言う。モノアクリロキシアルキルホスフェートは式



(Xは前記と同様)であらわされる化合物、たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどをリン酸、無水リン酸又はオキシ塩化リンと反応させることにより取得される。モノアクリロキシアルキルホスフェートの中ではモノアクリロキシエチルホスフェートが感光性飽、入手の容易さ及びコストの点から最も適当である。

なおモノアクリロキシアルキルホスフェートに類似した化合物としてビスアクリロキシアルキルホスフェート、モノメタクリロキシアルキルホスフェート、ビスメタクリロキシアルキルホスフェート、トリスアクリロキシアルキルホスフェート、トリスメタクリロキシアルキルホスフェートについても検討を行なつたが、これらのホスフェート類は混合時ポリビニルアルコール系樹脂と相分離を起すため均一皮膜を得がたく、又水溶性が低下するので水-有機溶剤混合溶剤を使用しなければならなくなるなどの問題点があり、本発明の目的には適当でないことがわかつた。

水溶性光重合促進剤としてはアンスラキノールβ-スルホン酸ナトリウムが特に良い結果を与えるのでその使用が望ましく、そのほかアクリジンイエロー、p-トルエンスルフィン酸又はその塩、4,4'-アゾビス-4-シアノペンタノイツク酸

5

又はその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、メチレンブルー、エチレンジアミンテトラ酢酸又はその塩、2-クロロアンスラキノン、2-ブロモアンスラキノン、ジアゾニウム塩、テトラゾニウム塩、遷移金属ハロゲン化合物、トリフェニルホスフィン、金属-プロムアセトフェノンなどがあげられるが、これら例示したものに限られることなく水溶性を有する光重合促進剤であればいずれも使用しうる。

本発明の組成物は水溶性高分子、モノアクリロキシアルキルホスフェート及び水溶性光重合促進剤よりなり、これらの成分を水に溶解して皮膜形成に供されるが、上記各成分の混合割合は水溶性高分子100重量部に対してモノアクリロキシアルキルホスフェート10~200重量部、光重合促進剤0.1~20重量部の範囲内から選ぶのがよい。モノアクリロキシアルキルホスフェートが10重量部未満では感光性が充分に発現せず、一方200重量部を越えるときには均一皮膜の形成が困難になる。光重合促進剤の量が前記範囲より少ないときは効果が不足し、一方前記範囲より多いときは経済的に不利になる上に耐水性が不足するようになる。

水溶液の調製法は特に限定はなく上記の成分をそれぞれ水溶液にして混合してもよいし、水又はすでに1又はそれ以上の成分を含む水溶液に残りの成分を添加、混合する如くしてもよい。得られる水溶液中の固形分の濃度は1~40重量%程度とするのが製膜が円滑に進むので実際のである。又有機溶剤使用による弊害が余り問題とならないような場合には、各成分が析出しない範囲で上記水溶液にメタノール、その他の有機溶剤を添加しても差支えない。

なお上記組成物には必要に応じてアクリルアミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、トリエチレンジグリコールジアクリレートなどの光架橋剤やヒドロキノン、p-メトキシフェノールなどの熱重合防止剤を添加してもよい。

製膜は上記水溶液を金属板、その他の基材上に塗布、浸漬、噴霧、流延等の手段により付着させ、乾燥することにより達成される。かくして得られた塗布板を用いて、これに陰画面を通して紫外線を照射すれば感光部分のみが水不溶性となり宋感

6

光部分は水溶性を保つので、これを水洗すれば未感光部分のみが除去されて基板上にフォトレジスト像が形成される。光源としては通常メタルハライド灯、ケミカルランプ、超高圧キセノン灯、アーク灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯などが用いられる。凸版印刷、凹版、平凹版印刷、プリント配線等の目的にはこの像を形成した基材を酸でエッチングして露出した金属部分を腐蝕すればよく、又オフセット印刷の目的にはこれをそのまま版として用いられよい。又上記組成物の皮膜をテロンをはじめ種々の線維の30~200線程度繊維布や不織布上に形成させれば発染、スクリーン印刷の目的に応用することができる。さらにブラウン管の蛍光体バインダーとしての使用も可能である。即ち従来は重クロム酸系感光液が用いられていたが、クロムが有害であること、重金属を含むため輝度が落ちることなどの問題があった。しかるに本発明の組成物をバインダーとして用いればクロムを使用することなく、しかもブラウン管輝度を2割程度も高めることができるのである。

次に例をあげて本発明の感光性組成物をさらに説明する。以下「部」、「%」とあるのは特にことわりのない限り重量基準であらわしたものとす

## 例 1

重合度1400、ケン化度89セルのポリビニルアルコールの5%水溶液30部と式



であらわされるモノアクリロキシエチルホスフェート0.9部との混合液にアンスラキノーン-β-スルホン酸ナトリウム0.09部を加えて溶解した。かくして得られた水溶液を厚さ0.25mmのアルミニウム板上にホエーラーにて塗布し、暗所で熱風乾燥した。皮膜の厚さは5μであり、極めて均一で中心部が薄くなるというような現象は見られなかった。

次にこの被覆板上にネガティブを密着させて60cmの距離から1.5kWアーク灯にて2分間紫外線照射し、ついで水道水で未感光部分を洗い流し、乾燥した。解像力テストでは細線200ライン/インチ網点100-130ライン/インチ(20%)

## 7

10%)について良好な像が得られた。

この例1における組成物の感光性は現在一般に使用されているポリビニルアルコールケイ皮酸エステルと光増感剤とからなる組成物の感光性に比し約1.2倍の相対感度を有しており、このように5  
現製品中では特にすぐれていると言われているポリケイ皮酸ビニル系感光性組成物と同等ないしそれ以上の感光性を示し、かつ水で現像できるということは本発明の組成物が実用上極めて好ましいことを意味する。

## 例 2~5

例2 ポリビニルアルコール(重合度1700、  
ケン化度99モル%)の10%水溶液 50部  
モノアクリロキシエチルホスフェート 2.5部  
アンスラキノーンβ-  
スルホン酸ナトリウム 0.25部

例3 ポリビニルアルコール(重合度1700、  
ケン化度89モル%)の10%水溶液 50部  
モノアクリロキシプロピルホスフェート 2.5部 20  
アンスラキノーンβ-  
スルホン酸ナトリウム 0.25部

例4 ポリビニルアルコール(重合度1700、  
ケン化度89モル%)の10%水溶液 50部 25  
モノアクリロキシエチルホスフェート 1.75部  
ジアセトンアクリルアミド 1.75部  
アンスラキノーンβ-  
スルホン酸ナトリウム 0.25部

例5 ポリビニルピロリドン(ノザイシアニ  
リン社製K-90)の10%水溶液 50部  
モノアクリロキシエチルホスフェート 2.5部  
アンスラキノーンβ-  
スルホン酸ナトリウム 0.25部 35

上記混合水溶液を例1に準じて調製し、該水溶液をそれぞれ厚さ0.25mmの砂目立てしたアルミニウム板上に塗布し、暗所に温風乾燥した。皮膜の厚さは5μとなるようにした。次にこれら被  
覆板上に線画ネガチブを密着させて7.5cmの距離

## 8

から1.5kW高圧水銀灯を用いて2分間紫外線照射し、ついで未感光部分を水で洗い流し、乾燥した。解像力テストの結果は次の通りであつた。

	細線 (ライン/インチ)	点 (ライン/インチ)
例2	200	100-130(20%, 10%)
例3	150	100(20%)
例4	150	100(20%)
例5	150	100(20%)

なお水溶性高分子としてポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、変性澱粉、グルー、カゼインをはじめ多種の高分子についても実験を行なつたが、例5に準ずる結果が得られた。又水溶性光重合促進剤としても前に述べた各種のものを  
用いたが、同様に例5に準ずる結果が得られた。

例6 ポリビニルアルコール(重合度800、  
ケン化度89モル%)の20%水溶液 50部  
モノアクリロキシエチルホスフェート 2.5部  
ジアセトンアクリルアミド 2.5部  
アンスラキノーンβ-  
スルホン酸ナトリウム 0.5部  
p-メトキシフェノール 0.05部

上記の混合水溶液を調製して200メツシユのポリエステルスクリーンに塗布し、暗所で温風乾燥した。皮膜の厚さは60μとなるようにした。

次に被覆スクリーン上に線画ネガチブを密着し、7.5cmの距離から1.5kW高圧水銀灯を用いて2分間紫外線照射し、ついで未感光部分を水で洗い流した。得られたスクリーン版は充分な解像力を有し、かつすぐれた耐溶剤性を有していた。

## 例 7

例6で調製した混合水溶液をスクリーンに塗布、乾燥し、暗所に6ヶ月間放置した。6ヶ月後例6に記述した方法で露光、現像したが、塗布、乾燥直後に同様な方法で得られるスクリーン版とはほぼ同じ性能が得られた。